

PAT-NO: JP361049823A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61049823 A

TITLE: EXTRUSION MOLDING METHOD OF THERMOSETTING RESIN

PUBN-DATE: March 11, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**

IMON, SHUHEI

KAWASHIMA, HIDEO

EMA, KENJI

FUKUDA, YOSHIKI

MIYASAKA, TAKESHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**

mitsui toatsu chem inc N/A

APPL-NO: JP59169915

APPL-DATE: August 16, 1984

INT-CL (IPC): B29C047/00 , B29B013/00

US-CL-CURRENT: 264/211

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture continuously a molded article whose appearance is favorable, by performing screw extrusion of a thermosetting resin composite material whose extrusion flow is within a range of 1 ~ 42g.

CONSTITUTION: Extrusion molding is performed continuously by a screw type extruder by making use of a thermosetting resin composite material which has been controlled so that a rate of efflux in extrusion flow test (JISK6911, mold charge 55g, temperature 140°C, pressure 150g/cm²) is made into 1 ~ 42g. Control of an extrusion flow is performed by controlling either combination of kinds and quantities of resin, a curing agent, a filler and the other additive or, in case of the same composition, heating and mixing processes of a roll and kneader. An extrusion-molded article whose thermal rigidity and mechanical strength are high and surface smoothness is excellent can be manufactured continuously.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

③ 公開特許公報(A) 昭61-49823

① Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)3月11日

B 29 C 47/00
B 29 B 13/00
B 29 K 101:10
105:06
105:24

6653-4F
7425-4F
4F
4F
4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤ 発明の名称 熱硬化性樹脂の押出成形方法

⑥ 特 願 昭59-169915

⑦ 出 願 昭59(1984)8月16日

⑧ 発 明 者 井 門 修 平 横浜市戸塚区鍛冶ヶ谷町669
⑧ 発 明 者 川 島 秀 雄 横浜市戸塚区飯島町2882
⑧ 発 明 者 江 間 賢 治 横浜市瀬谷区阿久和田町3884番地の22
⑧ 発 明 者 福 田 義 明 横浜市戸塚区下倉田町1897-103
⑧ 発 明 者 宮 坂 猛 横浜市港南区野間町621
⑨ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区森が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂の押出成形方法

2. 特許請求の範囲

(1) 熱硬化性樹脂複合材料の押出式流れ試験

(JIS K 6911)における流出量を1〜4.2gに調整したのち連続押出成形することを特徴とする熱硬化性樹脂の押出成形方法(但し、押出式流れ試験の測定条件は投入量5.0g、温度140℃、圧力15.0kg/cm²とする)。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、造紙分野、電気、電子分野等において市場の要求の強い難燃性、耐火性にすぐれた熱硬化性樹脂の新規押出成形方法³⁾に関する。

(従来の技術)

熱硬化性樹脂の成形方法としては、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法および押出成形法が知られ、夫々の成形方法に適合した成形材

料が用いられている。

これらの熱硬化性樹脂の成形方法のうち、押出成形法はブランチー押出法とスクリュー型押出法とが開発されている。

(発明が解決しようとする問題点)

ブランチー押出成形法は、丸棒やパイプなどの単純な形状の長尺押出製品の生産に利用されている。しかし乍ら、ブランチー押出成形装置に於ては金型部における押出圧が高く、しかも間欠押出であるため均一な成形品を得ることが困難であり生産性も低い。

かかる事情から、いわゆるスクリュー型押出成形装置を用いる成形法が開発されている。これは押出機内で流動溶融された熱硬化性樹脂成形材料をメダターを通じて金型内へ導き必最終形状に成形する成形装置である。しかし乍ら従来の熱硬化性樹脂成形材料では押出機の内壁で次第に成形材料の硬化が進み押出圧力が高くなり、結局押出不能となり、長時間運転することは極めて困難であった。

〔課題点を解決するための手段〕

本発明者らは、建築分野、電気、電子分野等において市場の要求の強い難燃性、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂成形材料の上記した課題点の解決について種々検討を重ねた結果、熱硬化性樹脂の押出成形においては熱硬化性樹脂材料に対する他の添加剤量が多量であるために特に断熱流動性の異質が重要であることを見出し、更に押出式流れ試験（JIS K 6911）における吐出量が1〜42gの範囲にある熱硬化性樹脂複合材料が、これらの課題を解決することを見出し本発明に至達した。

即ち、本発明は、熱硬化性樹脂複合材料の押出式流れ試験（JIS K 6911）における吐出量を1〜42gに調整したのち連続押出成形することを特徴とする熱硬化性樹脂の押出成形方法（但し、押出式流れ試験の測定条件は投入量50g、温度140℃、圧力150kg/cm²とする）である。

本発明における熱硬化性樹脂複合材料の押出式流れを1〜42gに調整する方法としては、樹脂、

硬化剤、充填剤、滑剤、難燃剤、着色剤、難燃剤、可塑剤、その他の添加剤の種類および量の組合せを検討することによっても可能であるが、同じ組成の場合には一般的に成形材料を製造する際のロール、コールド、コニーダー等の加熱、混合工程の負担が有量である。例えば、ロールにおいては、ロールの温度、張線時間を変えることにより、容易に上記範囲の押出式流れをもった成形材料の製造が可能となる。

本発明に使用する熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、キシレン樹脂、アニリン樹脂等の熱硬化性樹脂および充填剤を加えたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂等があげられる。特にフェノール樹脂が本発明のスタンダーを内蔵する押出成形機にて押出成形するのに好適である。

この場合に使用するフェノール樹脂は、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン

ル等のフェノール類と、ホルムアルデヒド水溶液、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒド類とを酸性触媒を用いて反応させて得られるノボラック樹脂またはアルカリ性触媒を用いて反応させて得られるレゾール樹脂のいずれも使用できる。

上記フェノール樹脂に必要に応じてヘキサミン、パラホルムアルデヒドのような硬化剤を加え、さらに、フェノール樹脂100重量部に対して3〜20重量部を通常加える。若し硬化剤の量が8重量部未満では得られる成形物の熱耐性が悪く、逆に20重量部を越えると成形時にアンモニアの発生が多くなり、成形体の表面にフクレが発生し好ましくない傾向がある。

更に、通常公知の充填剤、滑剤、難燃剤、難燃剤および着色剤を添加し加熱、乾燥して押出成形用フェノール樹脂成形材料が得られる。充填剤等は公知の方法で総て実施し得る。即ち、充填は、炭黒、カーボン、シリカ、粉砕スチレン、ポリマー等が使用できる。

充填剤としては特に限定されるものではないが、カーボンブラック、コロイダルシリカ、ガラス粉、マグネシア、塩基性ケイ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、各種ケイ酸塩、アルミナ粉、炭酸カルシウム、ケイソウ土粉、カオリン、セライト、酸性白土等の無機物、セラミック繊維、アスベスト、ロックウール、ガラス繊維、カーボンファイバー等の無機繊維、紙パルプ、木綿、リントー、ポリイミド繊維、ビニロン繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリエステル繊維等の有機繊維等の繊維状或いは織布、不織布等の形態で用いることができる。

滑剤としては、特に限定されないが、ステアリン酸、パルミチン酸の如き高級脂肪酸、高級脂肪酸のアルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩）、或いはモンタン酸ワックス、高級脂肪酸のアミド類を用いることができる。滑剤の添加方法は樹脂その他と混合して用いても良いし、場合によっては成形材料を作製後に後添加しても良い。

着色剤としては、カーボンブラック、スピリトブラック、モリブデン系、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンダエローを用いることができる。

可塑剤としては、フタル酸、アルキルフェノール、トリクレジルエスフェート、ポリエチレングリコール、ジブチルセバレート、ドデシルニソノルホンアミド等の一般に使用されているものが有効である。

熱硬化剤としては特に限定されるものではないが、酸化アンチモン、塩素化パラフロン、パータクロペンタクロロカン、トリス(β-クロロエチル)エスフェート、トリス(ジクロロプロピル)エスフェート、トリス(2,3-ジブromoプロピル)エスフェート、トリス(ブromo、クロロプロピル)エスフェート、トリフェニルエスフェート、アカゾビス(フェニル)エーテル、ヘキサブromoフェニルエーテル、赤リン、酸化スズ、水酸化スズ、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、メタホウ

酸、ポリウレタン、あるいは酸と酸酐等があげられる。

充填材の使用量はノボラック型フェノール樹脂材料100重量部に対して通常100〜400重量部好ましくは150〜250重量部である。骨材はノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して通常0.5〜2.0重量部が用いられる。また可塑剤の使用量は、ノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して通常0.2〜2.0重量部である。更に熱硬化剤の使用量はノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して通常10〜20重量部の範囲である。

本発明におけるスタリューを内蔵する押出成型法に於いてはスタリューの圧縮比、スタリューとバレルとの間隙、換言すれば成形品の肉厚、押出速度が使用する成形材料の硬化特性によって種々の調整を受ける。スタリューの圧縮比が大きい程あるいは小さい程、背圧付与機能が大きくあるいは小さい。背圧が大きすぎると適度の混練が起り、その結果として材料の適度の熟成と硬化が進行するので好ましくない。一方、背圧が小さすぎると

材料の圧縮充填及び混練が不充分となるので同様に好ましくなく、適度の背圧と適度の混練が必要である。即ち、安定した押出と良好な製品を得るためには適度のスタリューの圧縮比と成形材料の硬化特性が要求される。

本発明の熱硬化性樹脂押出成形材料が好適に使用される押出成形機は通常スタリュー-圧縮比は1.0〜5.0、好ましくは1.2〜4.0、更に好ましくは1.5〜3.0の範囲である。

〔作用〕

本発明の特徴はスタリューにより連続的に押出成形するにあたり、押出式流れが1〜42秒の範囲の熱硬化性樹脂複合材料を用いることにより成形品の外観が良好で、しかも連続して安定した成形ができる点にある。

本発明の熱硬化性樹脂複合材料は押出式流れが1〜42秒の範囲のものが良いが、好ましくは1〜35秒、特に好ましくは1〜35秒のものが良い。押出式流れが1秒未満の場合、成形品の表面の風荒れが著しく、巣が生じる。また、42秒

以上の場合には成形品にふくれ、変形が生じ、さらに長時間にわたる安定した連続成形ができず、場合によっては押出バレル内で硬化し成形が不可能となる。

本発明の押出成形用熱硬化性樹脂材料は、押出成形性に富み且つ成形体は表面平滑性に優れ更にその成形物は熱硬化性が高く且つ機械的強度に優れ、押出管、押出板、押出棒等を連続して安定に成形することができる。

以下、実施例、試験例により本発明を説明する。

〔実施例〕

実施例1

ノボラック樹脂(三井東圧化学(株)9090、軟化点95℃)、ヘキサミン、ガラス繊維(チョップドストランド)、タレー、アスベスト、スピリットブラック、ステアリン酸、ステアリン酸マグネシウム、シランカップリング剤(日本ユニカ-株、商品名A-1100)、以下A-1100と略称)を第1表に示した配合割合で混合した。

得られた混合物を溶融ロール95〜100℃、後

ロール温度55〜60℃の温度条件で、8分間ロール混練した。混練物をパワーミル（スクリーン4m/m）にて粉砕、整粒した。得られた粒状の成形材料の押出式流れは、2.0gであった。

実施例 2

ロール混練時間を4分間にした以外は、実施例1と同じ条件で成形材料を作製した。

このものの押出式流れは、3.0gであった。

実施例 3

ノボラック樹脂（三井東圧化学（製）#2000、軟化点90℃）、ヘキサミン、ガラス繊維（チャップドストランド）、スピリットブラック、ステアリン酸、ステアリン酸マグネシウムを第1表に示した配合割合で混合した。

得られた混合物を前ロール100〜110℃、後ロール55〜60℃の温度条件で10分間ロール混練した後、パワーミル（スクリーン4m/m）にて粉砕、整粒した。得られた成形材料の押出式流れは、4.5gであった。

比較例 1

1 1

メラミンホルムアルデヒド樹脂液（ホルムアルデヒド/メラミン比 2:1、固形分30%）および炭素黒した溶解パルプ（カーセルローズ）をミキサーに入れ、50℃にて30分間混合した。これを乾燥後、ステアリン酸、ヘキサミンを加え、ボールミルにより、粉砕して、成形材料を得た。このものの押出式流れは3.0gであった。

以下実施例1〜5、比較例1〜2の配合割合、押出式流れを第1表にまとめた。

ロール混練時間を9分間にした以外は、実施例1と同じ条件で成形材料を作製した。このものの押出式流れは0.5gであった。

比較例 2

ロール混練時間を8分間にした以外は、実施例3と同様に成形材料を作製した。このものの押出式流れは4.5gであった。

実施例 4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（製）YD-011、エポキシ当量475）、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（製）YDON-220L、エポキシ当量225）、4,4'-ジシアミノジフェニルメタン、シリカ粉、セオランワックス、カーボンブラックを第1表に示した配合割合でミキサーにて十分混合した。

得られた混合物をパワーミルにて粉砕、整粒し、成形材料とした。このものの押出式流れは3.0gであった。

実施例 5

1 2

別 紙

第 1 表

明細書の序章(内容に変更なし)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	実施例4	実施例5
φ9000	100	—	—	100	—	—	—
φ2000	—	—	100	—	100	—	—
YD-011	—	—	—	—	—	50	—
YDON-2201	—	—	—	—	—	50	—
メタミルムアルデヒド樹脂	—	—	—	—	—	—	100
ヘキサミン	15	—	—	—	—	—	0.2
メバールジメチルジメチルメタン	—	—	—	—	—	20	—
ガラス繊維	140	—	140	140	160	—	—
タレー	40	—	—	40	—	—	—
アスベスト	50	—	—	50	—	—	—
シリカ粉	—	—	—	—	—	250	—
高純パール	—	—	—	—	—	—	25
スビロップラッタ	3	—	—	—	—	—	—
カーボンラッタ	—	—	—	—	—	3	—
A-1100	3	—	—	—	—	—	—
モンタニワックス	—	—	—	—	—	3	—
ステアリン酸亜鉛	—	—	—	—	—	—	0.5
ステアリン酸	15	—	—	—	—	—	—
ポリリン酸ナトリウム	15	—	—	—	—	—	—
射出式流れ(g)	20	300	415	0.5	435	540	300

14

押出成形試験例

口径40mm/m、L/D=18、圧縮比1.6を有する通常のスクリーン式押出機の先端にランド部長さ300mm/mのダイを取付け外径40mm/m、内径36mm/mの円筒状パイプを成型した。

押出機の条件は

ヒッパ下より 0~4D ---- 空 温
 5~12D ---- 60℃
 13~18D ---- 100℃
 ヘッド部 ----- 110℃
 アダプター部 ----- 110℃
 ランド部 0~100mm/m---120℃
 100~200mm/m---150℃
 200~300mm/m---160℃

に設定し、スクリーン回転数18rpmの条件で押出した。

試験結果を第2表に示した。

明細書の序章(内容に変更なし)

別 紙

第2表

	成形品の外観		成形品の内観		成形品の断面		成形品の端面	
	光沢	ふくれ	良好	なし	良好	なし	良好	なし
実施例1	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし
実施例2	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし
実施例3	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし
比較例1	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし
比較例2	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし
実施例4	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし
実施例5	良好	なし	良好	なし	良好	なし	良好	なし

特許出願人 三井重化学株式会社

手 続 補 正 書 (第 5 号)

昭和59年12月24日

特許庁長官 志 賀 孝 三 殿

1 事件の表示

昭和59年特許願第169915号

2 発明の名称

熱硬化性樹脂の押出成形方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区豊が国三丁目2番5号

名 称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 笠 間 祐一郎

電話 593-7416



4 補正命令の日付

昭和59年11月27日(発送日)

5 補正の対象

明細書の説明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

明細書第14頁(第14頁の表を別紙のよう
に訂正する)

59.12.26